

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-085304

(43)Date of publication of application : 18.03.1992

(51)Int.Cl.

C08F 4/648

C08F136/06

(21)Application number : 02-198713

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.07.1990

(72)Inventor : MATSUDA TERUHIKO

YAO TERUTAKA

MIHARA TAISUKE

HANEDA NOBUHIDE

(54) PRODUCTION OF CIS-1, 4-POLYBUTADIENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a cis-1,4-polybutadiene while preventing the formation of a gel during the polymerization by polymerizing 1, 3-butadiene in the presence of a catalyst comprising an organoaluminum halide compound, a transition metal compound and water in an inert organic solvent in such a manner that the water is dispersed in the above solvent specified conditions.

CONSTITUTION: A process for producing a cis-1,4-polybutadiene by polymerizing 1,3-butadiene in the presence of a catalyst comprising an organoaluminum halide compound (e.g. diethylaluminum monochloride), a transition metal compound (e.g. cobalt octoate) and water in an inert organic solvent (e.g. benzene and n-butane), wherein a necessary amount of the water is passed through a porous filter medium (e.g. sintered stainless filter) having a pore diameter of 5 μ m or below and is dispersed in the solvent or a solution of the 1,3-butadiene in the solvent.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-85304

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 4/648
136/06

⑭ 識別記号

MFG
MPR

⑮ 庁内整理番号

8016-4 J
8416-4 J

⑯ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑰ 発明の名称 シス1, 4-ポリブタジエンの製造方法

⑱ 特 願 平2-198713

⑲ 出 願 平2(1990)7月26日

⑳ 発 明 者 松 田 照 彦 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

㉑ 発 明 者 八 尾 照 隆 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

㉒ 発 明 者 三 原 泰 典 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

㉓ 発 明 者 羽 田 信 英 山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン株式会社徳山工場内

㉔ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称

シス1, 4-ポリブタジエンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物および水から成る触媒の存在下に、3-ブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造するに際し、必要量の水を5ミクロン以下の孔径を有する多孔質濾材を通して不活性有機溶媒又は1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液に分散させることを特徴とするシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

(2) 水を、水及び重合触媒としての不活性有機溶媒に可溶な前記以外の不活性有機溶媒と共に該多孔質濾材を通す請求項第(1)記載の製造方法。

(3) ゲル化抑制剤として、リン酸トリエステル化合物、亜リン酸トリエステル化合物、チオ尿素化合物、チオジプロピオン酸ジエステル化

物及びチオール類から選択される少なくとも1種の化合物を更に添加する請求項第(1)及び(2)記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン含有の有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物および水から成る重合触媒を用いて、ゲル化重合体の生成が少なく、スケール付着防止効果に優れたシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ハロゲン含有の有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物および水から成る重合触媒を用いて1, 3-ブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造する方法が従来から行われている。水の使用は重合活性を高める反面、多量のゲル化重合体(以下では単にゲルと称する)を生成する。生成した多量のゲルは重合槽、攪拌機あるいは配管に付着し、長時間にわたる重合反応を継続することができないという問題点がある。

又、得られたポリブタジエン中にもゲルが存在するため、ポリブタジエンの用途が制約されるといふ問題点もある。

触媒成分の水は、水が溶解したブタジエンあるいは不活性有機溶媒を使用して重合系に添加することもできるが、水を所定量とするためには無水のブタジエンあるいは該溶媒を併用する必要があり操作が煩雑となるので、この方法は通常は使用されない。

通常使用される方法は、水を直接、重合溶媒あるいは1, 3-ブタジエンの重合溶媒溶液に添加し、攪拌によって分散させる方法である。方法的には簡単であるがゲルの発生が著しく改善が求められている。

ゲル化を抑制する方法として、ゲル化抑制剤としてハイドロキノン系あるいはフェノール系の化合物を使用する方法(特公昭67-15765号公報)、チオジプロピオン酸ジエステルを使用する方法(特公昭43-8756号公報)などが提案されている。これらの抑制剤は多量使用すれば

ブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造するに際し、必要量の水を5ミクロン以下の孔径を有する多孔質媒体を通して不活性有機溶媒又は1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液に分散させることを特徴とするシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法が提供される。

本発明の重合方法は、触媒成分の水を直接、重合溶媒あるいは1, 3-ブタジエンの重合溶媒溶液に分散させる際に、多孔質媒体を通して分散させる点が特徴である。

本発明で使用する重合触媒は公知の触媒である。

ハロゲン含有有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライドなどのジアルキルアルミニウムモノクロライドなどが具体例として挙げられる。これらのハロゲン含有有機化合物の使用量は、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり通常0.2~1.5ミリモルの範囲である。

遷移金属化合物としては、コバルト又はニッケル化合物が使用され、特にコバルト化合物が實用

効果はあるが、重合活性を低下させるため、重合触媒の使用量を多くしなければならない問題点がある。さらに、生成ポリブタジエンの加硫挙動等の品質にも悪影響を及ぼす問題点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者等は上記の背景に鑑み、触媒成分の水を直接重合溶媒等に分散させて使用する重合において、ゲル化の抑制されたシス1, 4-ポリブタジエンの重合法を開発すべく鋭意研究した結果、必要量の水を多孔質媒体を通して重合溶媒としての不活性有機溶媒又は1, 3-ブタジエンの不活性有機溶媒溶液中に分散させることによってゲル化が抑制され、又更に少量のゲル化抑制剤の併用により、重合触媒を増量することなく著しいゲル化抑制効果が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

かくして本発明によれば、不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び水から成る触媒の存在下に、1, 3-

される。例えば、コバルトアセチルアセトネート、コバルトオクトエート、コバルトナフトエート、コバルトベンゾエートなどが挙げられるが、重合溶媒に可溶な化合物であればどのような化合物も使用できる。遷移金属化合物の使用量は、1, 3-ブタジエンの全量1モル当たり通常0.003~0.02ミリモルの範囲である。

水は、触媒活性を安定的に向上させるために必要な成分であり、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物1モル当たり通常0.1~0.8モルの範囲で使用される。

水は、通常、重合溶媒あるいは1, 3-ブタジエンの重合溶媒溶液にハロゲン含有有機アルミニウム化合物を添加する前にこれらの媒体に分散させるが、多孔質媒体を通して分散させるのが本発明の特徴である。

本発明で使用する多孔質媒体は孔径が5ミクロン以下であることが好ましい。5ミクロンを超えるとゲル化防止効果は不十分となる。さらに好ましくは2ミクロン以下である。

多孔質濾材の材質は特に限定されず、ステンレス鋼、黄銅、ニッケル基の耐熱合金、炭素、グラファイト、フランダム、シリカ、陶磁器などが挙げられ、多孔質濾材はこれらの材料を焼結したものである。

水は単独で、あるいは水及び後記の重合溶媒に可溶な重合溶媒以外の不活性有機溶媒と共に該濾材を通すこともでき、後者の場合にはゲル化抑制効果はさらに改善される。不活性溶媒と共にとは水と該溶媒を同時に、あるいは水を該溶媒に溶解した溶液として該濾材を通すことを意味する。該不活性有機溶媒としてはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*i*-ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトセルソルブなどのエーテル類が好適な例として挙げられる。これらの不活性溶媒の使用量は、重合反応、ポリブタジエンの品質への影響を考慮すると、使用する水のモル数以下であることが望ましい。

ビレン、ブテン-1などの α -オレフィン類などを所望により適量使用することができる。

さらに、所望により、ゲル化抑制剤、例えばチオ-プロピオン酸のジエステル（特公昭43-9756号公報）、4, 4-チオビス（3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-*tert*-アミルヒドロキノン（特公昭57-15766号公報）などの公知のゲル化抑制剤；リン酸トリエステル化合物、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェートなど；亜リン酸トリエステル化合物、例えばトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス（*n*-ニルフェニル）ホスファイトなど；チオ尿素化合物、例えばチオ尿素、*N*, *N*-ジエチルチオ尿素、*N*, *N*-ジブチルチオ尿素、*N*, *N*-ジフェニルチオ尿素など；チオール類、例えば*n*-オクタチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*i*-ドデシルメルカプタン、2-メルカ

ゲル化抑制効果は水の分散状態と関係があると思われる。水の分散状態が良好な場合には重合系（1, 3-ブタジエンの重合溶媒溶液）は無色ないし淡黄色の透明な溶液であるが、分散状態が不良の場合には水酸化アルミニウムの形成などにより重合系は濁ったり、あるいは沈殿物が確認される。

重合溶媒としての不活性有機溶媒は、シス1, 4-ポリブタジエンを溶解し、触媒の活性に影響を及ぼさないものであれば特に制限されず、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環族炭化水素、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素などが単独で、あるいは2種類以上組み合わせで使用される。

本発明の重合方法においては、通常使用される分子量調節剤、例えばアレン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエンなどの非共役ジエン類、エチレン、プロ

プトベンゾチアゾールなどの化合物を使用することによって、ゲル化抑制効果をさらに向上させることができる。ゲル化抑制剤の使用量は通常、1, 3-ブタジエン1モル当り0.002~0.06ミリモル程度である。このようなゲル化抑制剤を使用しても、本発明においては重合活性は低下しないので、触媒の使用量を増量する必要はない。

本発明においては、重合は、通常5~80℃、好ましくは15~70℃の温度で行われる。所定の添加率に達した時点で、常法に従って重合反応を停止し、触媒残量を除去した後、スチームストリップング等の凝固手段を用いてポリブタジエンを回収し、乾燥する。

（発明の効果）

本発明方法を実施することにより、重合中のゲルの発生が著しく抑制され、重合反応槽、攪拌機あるいは配管へのゲルの付着が少なくなり、長期間にわたる連続運転が可能となる。また、得られるポリブタジエンは実質的にゲルを含まないので、ポリブタジエンの用途が制限されることもない。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

攪拌器、冷却用ジャケットおよび還流冷却器の付いた容量250ℓのステンレス製重合反応器を2基直列に結ぶ、以下のようにして連続重合を行った。

混合液1kg中に、1, 3-ブタジエンを135g含むベンゼン、n-ブタン、1, 3-ブタジエン混合溶媒を毎時70kgで配管中を流す中に、1, 5-シクロオクタジエンを毎時95ミリモル、また、孔径2ミクロンのステンレス製焼結フィルターを通して水を毎時35ミリモル添加、分散させた。この混合液に更にジエチルアルミニウムモノクロライドを毎時120ミリモル（ベンゼン溶液として）添加しながら重合反応器に導入した。コバルトオクトエートを毎時0.9ミリモル添加し、20℃、停留時間2時間で120時間の連続重合を行った。2基目の反応器から生成したシスポ

リブタジエンの溶液を連続して抜き出し、これに老化防止剤を溶解させたメタノールを添加して重合反応を完全に停止させた。スチームストリッピングによりシスポリブタジエンを回収し、80℃で1時間熱風乾燥した。

シスポリブタジエン中のゲル含有量ならびに重合反応器へのスケール付着状況を観察した。結果を第1表に示した。なお、ゲル含有量は以下の方法により評価し、ゲル数として示した。

ゲル数：5gのポリブタジエンをキシレン250mlに溶解し、2号濾紙（東洋濾紙社製）を取り付けた直径7cmのアフナー漏斗で濾器下に濾下する。濾下後、濾紙にスタン皿のキシレン溶液を噴霧し、室温で乾燥した後、赤色に発色した0.1mm以上の直径を有するゲルの個数を肉眼で数える。

実施例 2

水およびエタノールをモル比で1対0.9の割合で予めしたエタノール水を、水分として毎時35ミリモルとなるように使用する以外は実施例

1と同じ条件で連続重合を行った。結果を第1表に示した。

実施例 3～8

1, 5-シクロオクタジエンと共にトリメチルホスフェートを毎時1.0ミリモル添加することと、ステンレス製焼結フィルターを通して毎時35ミリモルの水と毎時30ミリモルのメタノールを同時に添加すること以外は実施例1と同じ条件で連続重合を行った。

また、第1表に示したように、ゲル化抑制剤の種類を代え、あるいはメタノールをエタノールに代えて同様に連続重合を行った。以上の結果を第1表に示した。

比較例 1

水をステンレス製焼結フィルターを通さずに添加する以外は実施例1と同じ条件で連続重合を行った。結果を第1表に示した。

比較例 2

ゲル化抑制剤としてトリメチルホスフェートを添加する以外は比較例1と同様にして連続重合を

行った。結果を第1表に示した。

第 1 表

実施例	水の添加方法	ゲル化抑制剤 (添加量ミリモル)	重合转化率 (%)	ゲル数 (個)	スケール付着状況
1	焼結フィルターを通す 水のみ	なし	82	12	重合反応器、攪拌翼、重合反応器側の連結管にポリブタジエンの薄膜形成
2	焼結フィルターを通す 水とエタノールの混合物	なし	80	7	連結管にポリブタジエンの薄膜形成
3	焼結フィルターを通す 水とメタノールの混合物	トリメチルホスフェート (0.0057)	76	1	重合反応器、攪拌翼、連結管のいずれにもスケール付着なし
4	同上	N,N-ジエチル尿素 (0.012)	78	2	同上
5	同上	2-メルカプトベンゾチアゾール (0.024)	74	2	同上
6	同上	ジステアシルテオプロビオネート (0.036)	80	5	同上
(1)	水のみ	なし	78	60以上	連続重合50時間で中止。該反応器攪拌翼に3~4層のスケール付着、該連結管閉塞
(2)	同上	トリメチルホスフェート (0.0057)	76	37	連続重合50時間で中止。該反応器攪拌翼、該連結管に2~3層のスケール付着

注) ・() は比較例を表す。
 ・ゲル化抑制剤の添加量は1, 3-ブタジエン1モル当りの量である。
 ・第1表の重合は全て、1, 3-ブタジエン1モル当りコバルト触媒およびアルミニウム触媒をそれぞれ、0.05ミリモル、0.686ミリモル使用。

特許出願人

日本ゼオン株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)1月19日

【公開番号】特開平4-85304
 【公開日】平成4年(1992)3月18日
 【年道号数】公開特許公報4-854
 【出願番号】特願平2-198713
 【国際特許分類第6版】

C08F 4/548 MFG
 136/06 MPR

【F I】

C08F 4/548 MFG
 136/06 MPR

平 成 十 一 年

平成十一年三月

特許庁長官 殿



2. 特許出願の表示

平成十一年 特許第 108513号

2. 改正をする者

特許者の代理人 特許代理人

氏 名 平 井 孝 親 駐 米 日 本 領 事 館 内 日 本 領 事

住 所 日 本 神 戸 市 西 区 大 倉 山 一 丁 目 五 番 十 号

代 理 者 中 野 孝 夫

(特許代理人 登録番号 第3078776号)

3. 改正の目的 訂正

4. 改正の経緯

(1) 特許請求の範囲(特許請求の範囲)の欄

5. 改正の内容

(1) 特許請求の範囲

6. 改正の理由

特許請求の範囲

1. 6

2. 特許請求の範囲

(1) 不活性有機溶媒中で、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、遷移金属化合物及び/または金属錯体の存在下に、コーブタジエンを重合してシス1, 4-ポリブタジエンを製造する工程し、各工程の末を5ミクロン以下の孔径を有する多孔質濾材を通して不溶物を除去又は、コーブタジエンの不溶性有機溶剤溶液に分散させることを特徴とするシス1, 4-ポリブタジエンの製造方法。

(2) 本発明は、重合反応以外の工程であって点と取合範囲の範囲に属する不溶物を除去し、多孔質濾材を通して分散液(1)を処理する方法。

(3) シンセトリオメタル化合物、シリコントリオメタル化合物、チオチオ化合物、チオジプロピオン酸ジメチル化合物及び/またはチオチオ化合物から選択される少なくとも1種の化合物を更に精製する請求項1の製造方法は、(2)に記載の製造方法。